

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
24 juillet 2003 (24.07.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 03/059825 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C02F 11/04, 3/34, 3/28

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR02/04441

(22) Date de dépôt international :  
18 décembre 2002 (18.12.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/00007 2 janvier 2002 (02.01.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ONDEO  
DEGREMONT [FR/FR]; 183 avenue du 18 Juin 1940,  
F-92500 Rueil Malmaison (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : MORGOUN,  
Serge [FR/FR]; 10, rue Gaston Godet, F-78790 Amonville  
les Mantes (FR).

(74) Mandataires : ARMENGAUD, Alain etc.; Cabinet Ar-  
mengaud Aine, 3, Avenue Bugeaud, F-75116 Paris (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR),  
brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR TREATING SLUDGE AND WASTE DERIVED FROM WASTEWATER TREATMENT

(54) Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT DES BOUES ET DES DECHETS ISSUS DU TRAITEMENT D'EAUX USEES

(57) Abstract: The invention concerns a method for treating sludge, grease and other waste material derived from domestic and industrial wastewater treatment, characterized in that the sludge, grease and other waste material are subjected to an enzymatic treatment, in the absence of aeration, instead of hydrolysis and acidification steps prior to methanization for digesting the sludge, said treatment, producing hydrolysis of the sludge, being carried out by combining pluri-enzymatic combinations selected in accordance with the composition of the sludge to be treated, the reaction pH and temperature corresponding to optimal use values of the selected enzymes.

(57) Abrégé : Procédé de traitement des boues, graisses et autres déchets issus du traitement des eaux usées domestiques et industrielles, caractérisé en ce que les boues, graisses et autres déchets sont soumis à un traitement enzymatique, en l'absence d'aération, se substituant aux étapes d'hydrolyse et d'acidification préalables à la méthanisation pour la digestion des boues, ce traitement, assurant une hydrolyse des boues, étant effectué par des combinaisons pluri-enzymatiques choisies selon la composition des boues à traiter, le pH et la température de réaction correspondant aux valeurs optimales d'utilisation des enzymes choisis.

WO 03/059825 A1

**Procédé de traitement des boues et des déchets issus**  
**du traitement d'eaux usées**

5

La présente invention concerne, d'une façon générale, la transformation des composés organiques dissous ou en suspension sous forme colloïdale ou particulaire, lesdits composés étant associés à de la matière organique lentement biodégradable et  
10 assimilable, en composés facilement biodégradables et assimilables, considérés par l'homme du métier comme de la DCO soluble.

Plus particulièrement, la présente invention concerne le traitement des boues et déchets issus du traitement des eaux usées et elle apporte un procédé qui est  
15 particulièrement approprié à l'hydrolyse des graisses ou des boues issues du traitement des eaux usées domestiques et des eaux usées industrielles, afin d'une part d'optimiser un procédé de traitement des boues comme la digestion anaérobie et la méthanisation, et d'autre part de produire au sein d'une station d'épuration d'eaux le carbone nécessaire aux procédés biologiques de dénitrification ou de déphosphatation.

20

Le procédé conforme à l'invention peut aussi être employé sur des rejets liquides concentrés, tels que ceux de l'industrie agroalimentaire, et ce comme étape préliminaire à un procédé de méthanisation, fréquemment utilisé dans ces industries pour produire du biogaz couvrant tout ou partie des besoins énergétiques desdites industries. La  
25 production de carbone facilement assimilable peut aussi être envisagée si l'industrie concernée dispose d'une station d'épuration comportant des procédés biologiques de dénitrification ou de déphosphatation.

Le traitement des effluents, qu'ils soient d'origine industrielle ou domestique,  
30 consiste en un transfert de matières polluantes dissoutes dans l'eau sous forme de gaz et de solides appelés "boues" et qui constituent des déchets ultimes.

La production annuelle réelle de boues urbaines et assimilées, sur le territoire français, qui ne cesse de croître chaque année, est estimée pour 2005 à 1,3 millions de tonnes de matières sèches (950.000 t actuellement). A cela, il faut rajouter les boues industrielles qui en 1994 représentaient en France un tonnage de 1,8 millions de tonnes dont 50% produites par les industries agroalimentaire et papetière.

Au niveau européen, la production devrait passer de 10 à 15 millions de tonnes de matières sèches dans les cinq années à venir.

Différents types de boues sont produits au cours du traitement des eaux; de façon générale l'effluent subit un dégrillage et éventuellement un dessablage et un dégraissage, une décantation primaire au cours de laquelle l'eau est récupérée, un traitement secondaire par culture bactérienne aérobie libre pour éliminer la pollution organique de l'eau, et enfin une décantation secondaire au cours de laquelle l'eau épurée est séparée des boues secondaires activées.

Sur la figure 1 des dessins annexés, on a représenté un schéma simplifié d'une station d'épuration, sur lequel on a figuré les différentes étapes de traitement rappelées ci-dessus.

Plusieurs types de boues sont apparus au cours du traitement : les boues primaires, les boues secondaires dites biologiques ou activées, les boues mixtes, les boues extraites. Les boues sont constituées des éléments polluants et de leurs produits de transformation qui sont retirés de la phase liquide au cours de l'épuration de l'eau.

Les boues primaires, de couleur grise ou jaunâtre, malodorantes, se présentent sous une forme colloïdale ; elles renferment des particules minérales et organiques, des graisses, des détergents, des débris végétaux, des déchets de papier.

Les boues activées sont de couleur brune et ont une odeur d'humus; elles sont composées de matières organiques, de protozoaires, de bactéries.

Les boues mixtes sont constituées en proportions variables de boues primaires épaissies et boues activées concentrées (le plus souvent par flottation).

Les boues ont une structure complexe et variable suivant leur nature. De façon globale, elles sont constituées de matières organiques provenant à la fois de l'eau usée (acides humiques, protéines, polysaccharides ...) et du métabolisme ou de la lyse des microorganismes (protéines, polysaccharides, acides nucléiques ...) dans des proportions variables en fonction du type de boues.

Les protéines constituent en moyenne 30 à 35% de la matière organique insoluble des boues des stations d'épuration (Chynoweth D.P. et Mah R.A., 1971, Adv. Chemistry, 105, 41-54 "Volatile acid formation in sludge digestion. Anaerobic biological treatment processes"), mais des proportions plus importantes peuvent être trouvées dans les boues biologiques et les boues mixtes (Pavlostathis S.G., 1988, J. Envir. Engng., 114, 575-592 "Preliminary conversion mechanisms in anaerobic digestion of biological sludges"). Les protéines insolubles du floc sont solubilisées par des exoprotéases bactériennes et hydrolysées en peptides et en acides aminés (Hobson P.N., Bousfield S., Summers R., 1974, Envir. Control., 131-191 "Anaerobic digestion of organic matter - Critical reviews").

20

Les lipides sont présents en général en large proportion dans les boues primaires, de 28 à 30% (Chynoweth Op. Cit.) mais ne constituent que 10% de la matière organique présente dans les boues activées. La fraction lipidique des boues renferme essentiellement des acides gras à longue chaîne sous forme libre ou combinée avec du glycérol pour former des glycérides (Novak J.T., Carlson D.A., 1970, J.W.P.C.F., 42, 1932-1943 « The kinetics of anaerobic long chain fatty acid degradation »). Les glycérides sont hydrolysés grâce aux lipases produites par les bactéries lipolytiques. Ces lipases séparent les acides gras du glycérol et après phosphorylation, le glycérol rejoint la voie d'Embden-Mayerhof assurant sa transformation en pyruvate lui-même fermenté en acides gras volatils.

30

La fraction glucidique des boues est composée essentiellement de polysaccharides végétaux comme la cellulose incrustée ou non de lignine, et des hémicelluloses en quantité moindre (Couplet P., Albagnac G., 1978, Ann. Technol. Agric., 27, 2, 533-564 «La digestion anaérobie: application aux industries agroalimentaires »). On considère généralement que la cellulose représente 25 à 35% de la matière organique des boues primaires des stations d'épuration, les hémicelluloses 10% et la lignine 15% (Chynoweth, Hobson, Op. Cit.).

Les traitements des boues varient avec l'importance de la station d'épuration, la production totale de boues, les possibilités de valorisation et d'évacuation.

En France, 15% des boues résiduelles sont incinérées, 35% mises en décharge et 50% épandues sur les terres agricoles et forestières. La mise en décharge des boues, hormis les déchets ultimes, sera restreinte en 2002 et la valorisation agricole des boues devient de plus en plus aléatoire, suite au refus grandissant des différents acteurs du monde agricole pour l'épandage des boues. La réglementation oblige désormais à prévoir des solutions alternatives pour l'élimination des boues destinées à l'épandage. On peut citer par exemple l'incinération sur lit fluidisé ou l'oxydation par voie humide ; on constate aussi un essor du séchage thermique, traitement permettant de diminuer sensiblement le volume de boues, ce qui facilite transport et stockage, mais ce type de traitement constitue une charge d'exploitation importante, de l'ordre de 220 à 320 Euros/t MS.

De ce fait, des entreprises comme la présente titulaire, proposent une digestion anaérobie préalable pour réduire le poids des boues à traiter tout en fournissant du biogaz pour alimenter le sécheur.

La digestion anaérobie a pour objectif de stabiliser la matière organique et de réduire la masse de solides organiques et microbienne. Il s'agit d'un processus biologique de conversion de matières organiques complexes en méthane et en dioxyde de carbone sous l'action de plusieurs groupes de bactéries en milieu anaérobie. Ce

processus comprend, d'une part une phase d'hydrolyse-acidification, et d'autre part une phase de méthanisation.

La phase d'hydrolyse-acidification des matières organiques complexes permet  
5 de les convertir en des produits de plus petite taille et sous une forme capable de traverser les parois cellulaires des bactéries afin d'être utilisés comme source d'alimentation ou d'énergie. A ce stade, la matière organique n'est pas stabilisée (Parkin G.F., Owen W.F., 1986, J. Envir. Engng, 112, 867-901 "Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges"). Cette phase est accomplie par des enzymes  
10 hydrolytiques extracellulaires produites par la population bactérienne.

Les complexes organiques hydrolysés sont ensuite fermentés en acides organiques de petite taille tels que les acides propionique, butyrique et valérique (Chynoweth Op. Cit.). La population bactérienne responsable de cette transformation  
15 est composée de microorganismes anaérobies facultatifs et anaérobies stricts.

La phase de méthanisation consiste à stabiliser les boues par conversion en méthane des acides organiques formés. D'autres substrats comme le méthanol peuvent être utilisés comme source d'énergie par les bactéries méthanogènes, bactéries  
20 anaérobies strictes.

L'homme de l'art sait que l'hydrolyse constitue l'étape limitante d'un tel processus (De Baere L., Rozzi A., 1984, Trib. Du Cébed., 484, 37, 75-81 "Solubilization of particulate organic matter as the rate-limiting step in anaerobic  
25 digestion loading"). L'état de l'art met en évidence la limitation de la dégradation des constituants des boues par ordre d'importance décroissante : cellulose, lipides, lignine, hémicellulose, protéines. Pour cette raison, les deux étapes de la digestion anaérobie ont été dissociées physiquement, afin d'optimiser la phase d'hydrolyse et d'acidification. Ceci a permis d'obtenir des périodes de démarrage moins longues, un rendement  
30 d'hydrolyse des matières organiques plus important, une production plus importante de biogaz et un temps total de réaction réduit de moitié (Ghosh S., 1987, 60<sup>th</sup> Annual

Conference W.P.C.F., Philadelphia «Two-stage anaerobic sludge digestion with cellulase, cellobiase and lipase treatment »).

Face à l'augmentation de la production de boues prévue pour les prochaines  
5 années, une réduction des volumes de boues et une plus grande dégradation des matières organiques doivent être envisagées.

) Parmi les solutions proposées, US-A-6.083.395 associe les actions thermique et biologique pour solubiliser les matières solides lors de la recirculation vers le bassin  
10 biologique, et ce avec l'introduction d'une bactérie thermophile exogène, sélectionnée pour sa capacité à produire de façon extracellulaire une protéase thermostable.

) Parmi les voies supplémentaires explorées en traitement de boues, l'une d'entre elles serait de renforcer les procédés existants par ajout d'enzymes exogènes aux boues.  
15 Jusqu'à présent, rares sont les travaux se rapportant à l'action d'enzymes dans des milieux aussi peu définis que sont les boues. Des études ont surtout été envisagées pour des effluents spécifiques ou pour des boues provenant d'industrie dont les substrats sont connus.

) On peut cependant rapporter les travaux de Ghosh (Op. Cit.), qui par traitement  
20 des boues mixtes par des cellulases, avant leur entrée en digestion anaérobie, augmente le taux de conversion de la fraction saccharidique dans le réacteur d'acidification et réduit le temps de réaction d'un facteur 5. (Lagerkvist A., Chen H., 1993, Wat. Sci. Tech., 27, 2, 47-56 "Control of two step anaerobic degradation of municipal solid waste  
) (MSW) by enzyme addition") rapporte aussi une meilleure dégradation de déchets  
25 municipaux solides en ajoutant des enzymes cellulolytiques. L'ajout d'enzymes peut aussi permettre d'optimiser la déshydratation des boues (Thomas L., Jungschaffer G., Sprossler B., 1993, Wat. Sci. Technol., 28, 189-192 "Improved sludge dewatering by enzymatic treatment").

30

Depuis de nombreuses années la technologie enzymatique s'est particulièrement développée dans le secteur agroalimentaire, domaine dans lequel on utilise les enzymes

comme adjuvants technologiques, additifs ou catalyseurs pour améliorer les procédés de fabrication ou donner naissance à de nouveaux produits.

Au contraire et de façon paradoxale, la technologie enzymatique n'a jamais été  
5 proposée pour le traitement des effluents ou rejets issus de ces industries, alors que cela représente des solutions concentrées en substrat carboné, contenant, selon les industries, des proportions variables en glucides, matières grasses, matières protéiques. Ceci est d'autant plus paradoxal que ces effluents ou rejets font le plus souvent l'objet d'un traitement biologique y intégrant un procédé de méthanisation afin de satisfaire aux  
10 besoins caloriques élevés desdites industries.

Afin de rendre l'hydrolyse des boues plus efficaces en termes de cinétique (temps de réaction) ou de rendement accru de la matière organique, la présente titulaire a eu l'idée d'ajouter au milieu réactionnel, des combinaisons pluri-enzymatiques  
15 exogènes, afin d'obtenir des rendements de solubilisation supérieurs à ceux obtenus par d'autres procédés, dans des conditions ménagées de pH et de température. Ce procédé de traitement enzymatique peut alors se substituer aux étapes d'hydrolyse et d'acidification préalables à la méthanisation pour la digestion anaérobie des boues. Le carbone, obtenu lors de la mise en œuvre de ce procédé de traitement enzymatique,  
20 considéré comme facilement assimilable biologiquement, peut aussi avoir d'autres débouchés d'utilisation.

Pendant de longues années, seule l'élimination de la pollution carbonée a été recherchée. Puis, compte tenu de la progression des connaissances sur le sujet, et  
25 également de l'impact de la pollution azotée et du phosphore sur le milieu récepteur, il a été demandé de plus en plus aux traiteurs d'eaux de s'intéresser à l'élimination de ces deux formes de pollution.

Ainsi, les procédés biologiques de déphosphatation et de dénitrification tendent  
30 à se développer pour répondre aux nouveaux critères de rejet (niveaux NGL.1 et NGL.2, niveaux PT1 et PT2).



Lorsqu'il est rejeté sans traitement spécifique dans le milieu naturel, le phosphore devient de plus en plus fréquemment le facteur de déclenchement des phénomènes d'eutrophisation avec une croissance excessive en algues planctoniques et en plantes aquatiques, dont les conséquences néfastes sur les plans économique et environnemental ne sont plus à démontrer. L'expérience montre qu'en dessous d'un certain seuil de concentration en source carbonée facilement assimilable (représentée par la fraction soluble de la Demande Chimique en Oxygène DCO), les réactions biologiques de la déphosphatation sont notablement ralenties. L'efficacité de cette filière est très dépendante de la qualité de l'effluent, obligeant à tester son aptitude à être soumis à une déphosphatation biologique. D'autre part, elle reste difficilement contrôlable dans le temps (variation de charge au cours des week-end avec une diminution de la concentration en pollution carbonée cumulée à un accroissement de la concentration en orthophosphates probablement consécutif aux lessives). Pour assurer de façon continue les niveaux de rejet, il est nécessaire de réaliser des apports de carbone assimilable, sous forme de dopages en acétate.

Durant les deux dernières décennies, la plupart des rivières et certaines nappes phréatiques ont vu leurs teneurs en nitrates considérablement augmentées. L'origine des nitrates dans les nappes phréatiques est connue; elle provient essentiellement de l'utilisation massive d'engrais azotés dans la pratique agricole, mais on ne doit pas non plus négliger les rejets des eaux usées et particulièrement les rejets urbains. Ainsi, une agglomération de 50.000 habitants rejette 100 tonnes par an d'azote ammoniacal.

Pour faire face à ce problème, des procédés biologiques de dénitrification ont été développés. Ces procédés se basent sur les potentialités biologiques de certains micro-organismes ou bactéries à réduire les nitrates en azote moléculaire gazeux. Ces bactéries peuvent être autotrophes, c'est-à-dire utilisant le carbone minéral, mais leur activité est faible. C'est la raison pour laquelle on met généralement en œuvre des bactéries hétérotrophes, qui oxydent le carbone organique en dioxyde de carbone et en eau, en utilisant l'oxygène des nitrates.

Compte-tenu des directives européennes de plus en plus sévères sur les teneurs en azote des rejets urbains, se pose la question de l'optimisation des traitements biologiques de dénitrification hétérotrophe.

5 Les performances de la dénitrification dépendent de plusieurs facteurs, qui par ordre d'influence croissante sont le pH, la température, l'oxygène dissous, la source de substrat carboné, la concentration en carbone organique. C'est la valeur de ce dernier facteur, correspondant à la disponibilité en carbone dans l'eau à traiter et à la quantité d'azote à éliminer, le plus souvent exprimé selon le ratio DBO5/N-NOx, qui  
10 conditionne, pour l'homme du métier, le choix du procédé de dénitrification biologique.

La source extérieure de carbone est généralement l'effluent brut lui-même, ce qui correspond au procédé dit de pré-dénitrification avec zone d'anoxie en tête du bassin d'aération, alimentée en eau brute, en liqueur mixte et en boues recyclées à fort débit,  
15 en provenance de la sortie du bassin d'aération et du clarificateur. Ce mode de traitement, bien connu de l'homme de l'art, a pour inconvénient le coût, les débits de recirculation étant souvent 2 à 3 fois supérieurs au débit nominal de la station, et la nécessité de mettre en place un système de contrôle pour asservir les recirculations afin d'ajuster la quantité de nitrate et de l'adapter aux variations de charge couramment  
20 rencontrées en eaux résiduaires urbaines.

Dans certains cas, les quantités de carbone organique assimilable apportées par l'effluent peuvent être insuffisantes. Tel est le cas des installations d'épuration à boues activées à deux étages, dans lesquelles le deuxième stade de traitement de l'azote suit  
25 un premier stade d'élimination de la pollution carbonée (décantation primaire par exemple). Il en est de même pour certains effluents industriels riches en éléments azotés et pauvres en éléments carbonés ou les liqueurs ammoniacales issues du traitement des boues.

30 Dans le cas d'un effluent peu chargé en carbone organique ou ayant une forte teneur en azote ammoniacal, l'homme de l'art choisira alors un procédé dit de post-dénitrification, l'obligeant alors à avoir recours à une source de carbone extérieure. Pour

des raisons économiques, et tant qu'aucune autre source de carbone ne sera pas directement disponible sur la station d'épuration, le substrat utilisé sera le méthanol. Ce dernier procédé conduit à des coûts d'exploitation élevés, compensés en partie par la mise en œuvre de procédés intensifs avec des cinétiques de nitrification élevées et des ouvrages compacts, tout en garantissant facilement la teneur en azote du rejet grâce à la mise en place de systèmes de régulation.

Le substrat carboné influe par sa nature. Le « Mémento Technique de l'Eau » 1989, 9<sup>ème</sup> édition, publié par Degrémont, donne pour quelques substrats les cinétiques de réduction des nitrates, montrant que l'utilisation du carbone organique contenu dans un effluent urbain conduit à des cinétiques inférieures à celles obtenues avec des produits facilement biodégradables comme l'éthanol ou les acides gras volatils ; il s'avère aussi que le méthanol conduit à des cinétiques de faibles valeurs (deux fois moindre que l'éthanol ou l'acétate, et 1,5 fois moindre que l'eau brute).

De nombreux travaux ont porté sur la recherche d'alternatives au méthanol, notamment en vue de réduire les coûts d'exploitation (Monteith H.D., Bridle T.R., Sutton P.M., 1980, Prog. Wat. Tech., 12, 127-141, « Industrial waste carbon sources for biological denitrification » Skrinde J.R., Bhagat S.R., 1982, Journal WPCF, 54, 4, 370-377 « Industrial wastes as carbon sources in biological denitrification ») mais aucune de ces alternatives n'était directement disponible sur le lieu de traitement car issue de sous produits industriels (liqueurs de maïs, d'amidon, lactosérum).

Plus récemment, certains chercheurs ont cherché à utiliser des hydrolysats de boue comme source de carbone, rendant la source disponible directement sur site.

Tous les traitements hydrolytiques proposés à ce jour sont biologiques (Aesoy A., Odegaard H., 1994, Wat. Sci. Tech., 30, 6, 63-71 'Nitrogen removal efficiency and capacity in biofilms with biologically hydrolysed sludge as a carbon source'), thermiques (Barlindhaug J., Odegaard H., 1996, Wat. Sci. Tech., 33, 12, 99-108 'Thermal hydrolysate as a carbon source for denitrification') ou une combinaison physico-chimique (Smith G., Göransson J., 1992, Wat. Sci. Tech., 25, 4-5, 211-218

"Generation of an effective internal carbon source for denitrification through thermal hydrolysis of pre-precipitated sludge").

Tous ces procédés ont pour défaut le coût énergétique (des températures  
5 supérieures à 150°C sont nécessaires), ou de très faibles rendements de solubilisation (10% pour la voie biologique, 30% pour la voie thermique).

Partant de l'état antérieur de la technique rappelé ci-dessus, la présente invention apporte un procédé de traitement des boues, graisses et autres déchets issus du  
10 traitement des eaux usées domestiques et industrielles, qui est caractérisé en ce que les boues, graisses et autres déchets sont soumis à un traitement enzymatique, en l'absence d'aération, se substituant aux étapes d'hydrolyse et d'acidification préalables à la méthanisation pour la digestion des boues, ou encore à l'oxydation biologique intensive des graisses. Ce traitement d'hydrolyse selon l'invention est effectué en présence de  
15 combinaisons pluri-enzymatiques de compositions appropriées.

A la grande surprise de la présente titulaire, il s'est avéré que l'emploi de mélanges enzymatiques donnait de meilleurs rendements d'hydrolyse que l'emploi d'enzymes censés être le plus adapté aux substrats à traiter. Ainsi les rendements  
20 d'hydrolyse des matières grasses issues du dégraissage peuvent être augmentés d'un facteur 1.5 à 2 en utilisant une combinaison pluri-enzymatique contenant au minimum des protéases et des lipases, et non exclusivement une lipase (selon l'état de l'art), les rendements d'hydrolyse des boues primaires sont aussi augmentés de façon significative en utilisant une combinaison pluri-enzymatique contenant au minimum des protéases,  
25 lipases et cellulases, et non exclusivement des cellulases (selon l'état de l'art), cette même combinaison pluri-enzymatique étant employée pour l'hydrolyse de boues biologiques avec des rendements d'hydrolyse supérieurs à ceux obtenus avec l'emploi exclusif de protéases (selon l'état de l'art).

30 Un autre avantage du procédé objet de l'invention est la maîtrise du degré d'hydrolyse et l'absence d'oxydation du substrat hydrolysé, permettant ainsi de récupérer la matière organique résultant du traitement enzymatique afin de l'utiliser

dans des procédés biologiques nécessitant une source carbonée biodégradable, facilement assimilable.

5 D'autre part, le procédé objet de l'invention apporte d'autres avantages, notamment :

- l'addition de combinaisons pluri-enzymatiques exogènes au milieu permet d'obtenir des rendements de solubilisation supérieurs à ceux obtenus par d'autres procédés dans des conditions par ailleurs comparables (temps de réaction, température...);
- 10 - l'addition de combinaisons pluri-enzymatiques exogènes au milieu permet de réaliser l'hydrolyse de la matière organique selon des conditions ménagées en pH et température, sur une large plage de valeurs, en l'absence d'oxygène, conduisant à une réduction significative des coûts de traitement ;
- l'addition de combinaisons pluri-enzymatiques exogènes au milieu permet  
15 d'adapter très rapidement le traitement aux variations inhérentes à tout procédé de traitement des boues et des graisses ou rejet liquide concentré (variation de charge, variation de composition, présence d'inhibiteurs...). Ainsi, l'utilisation de combinaisons pluri-enzymatiques exogènes permet de s'affranchir des effets d'à-coups de charge, l'hydrolyse est immédiatement opérationnelle, sans phase d'acclimatation, et  
20 ce, dans des conditions de contrôle largement facilitées par rapport aux procédés biologiques conventionnels.

La présente invention s'applique à tout type de boues, graisses et autres déchets  
issus du traitement des eaux usées. D'une manière générale, elle concerne la  
25 transformation des composés organiques dissous ou en suspension sous forme colloïdale ou particulaire, lesdits composés étant lentement biodégradables et assimilables, en composés facilement biodégradables et assimilables, considérés par l'homme du métier comme de la DCO soluble ou de la DBO « court terme (24 h ou 48 h) ». Ces composés de faible poids moléculaire, facilement utilisables par la flore  
30 microbienne sont des sucres, des acides aminés, des acides gras volatils, des alcools, etc....

Grâce à l'invention, les composés organiques contenus dans les boues et les graisses peuvent être transformés en hydrolysats valorisables pour des procédés d'épuration des eaux usées comme la méthanisation, la dénitrification biologique, la déphosphatation biologique, et tout procédé biologique nécessitant une source de  
5 carbone facilement assimilable et disponible sur le site même de production desdits composés organiques.

Ainsi qu'on l'a mentionné ci-dessus, les enzymes qui entrent dans la composition du mélange d'enzymes utilisé selon l'invention, sont choisis selon la  
10 composition des boues, graisses et déchets à traiter, le pH et la température de réaction souhaitée : cependant, tout mélange de base se fera avec des protéases et des lipases, l'une des premières variantes de base consistant à leur adjoindre des cellulases. Les enzymes devront être utilisés de façon rationnelle à des valeurs de pH et de température  
15 optimales d'utilisation des enzymes choisis. Les plages de pH et de température optima pour les différents enzymes sont connues et offrent un large domaine d'utilisation. Ainsi, par exemple, les protéases alcalines présentent un maximum d'efficacité entre pH 8 et 13. L'optimum d'efficacité des protéases neutres se situe à des pH compris entre 6 et 8.5, alors que les protéases acides ont leur maximum d'efficacité à un pH entre 2 et 7.

20

Selon le procédé objet de l'invention, les autres paramètres seront également adaptés aux conditions usuelles des systèmes d'enzymes utilisés. Ainsi, la température des boues à traiter par les mélanges d'enzymes sera comprise en général entre 15 et 55°C, de préférence entre 25 et 40°C.

25

Les enzymes utilisés pourront être d'origine végétale ou microbienne, issus de bactéries, levures ou de champignons, en particulier des espèces *Bacillus*, *Yarrowia*, *Aspergillus*, *Penicillium*.

30

On remarquera que, pris dans son ensemble, le procédé selon l'invention se déroule par action ménagée, à des conditions de pH et de températures propres aux

boues à traiter, et, ainsi qu'on l'a mentionné ci-dessus, en l'absence d'aération pour empêcher toute oxydation des substrats carbonés obtenus par hydrolyse.

5 Selon la présente invention, la composition du mélange, contenant initialement des protéases et des lipases, sera adaptée aux caractéristiques biochimiques et physico-chimiques de la boue à traiter, selon les bonnes pratiques enzymatiques connues de l'homme de l'art.

10 La quantité de protéases et de lipases contenue dans le mélange de base sera ajustée selon les teneurs de protéines animales et végétales et les teneurs de graisses d'origine animale et végétale présentes dans le substrat à hydrolyser.

15 On pourra aussi bénéficier des récents développements en industrie des détergents en utilisant préférentiellement des lipases résistantes aux protéases.

Pour dégrader les matières cellulosiques tel que le coton ou le papier, on pourra utiliser des préparations enzymatiques contenant les activités cellulase et/ou hémi-cellulase et/ou cellobiase et/ou amylase et/ou phytase et/ou xylanase et optionnellement des activités ligninase, peroxydase, gluco-amylase et  $\beta$ -glucanase en complément. Le  
20 procédé pourra aussi bénéficier du développement des nouvelles enzymes cellulolytiques capables de réduire le coût de la conversion des matières cellulosiques en sucres.

25 Dans le cas particulier d'effluents chargés en amidon ou en glycogène, on pourra aussi ajouter une activité amylase.

La quantité d'enzymes entrant dans la composition des solutions enzymatiques mises en œuvre dans le procédé selon l'invention est dosée en fonction de l'activité desdits enzymes. En général, le pourcentage en enzymes du mélange enzymatique sera  
30 de 0,01 à environ 10% en volume.

Afin de réduire les durées de contact ou la quantité d'enzymes à fournir pour hydrolyser les composés organiques, on pourra réaliser un prétraitement approprié, mécanique, physique ou chimique en fonction des caractéristiques des composés organiques à hydrolyser. Ainsi, par exemple l'ajout de chélatants ou de perméabilisants occasionnant l'affaiblissement de la structure des parois cellulaires des microorganismes favorisera la dissolution des matières solides contenues dans les boues biologiques. D'autres « stress » conduisant à une autolyse des microorganismes comme l'élévation de température ou l'injection d'ozone pourront être appliqués.

Les protéines pourront éventuellement faire l'objet d'une dénaturation acide ou alcaline à température élevée. Les matières solides comme les débris cellulodiques pourront éventuellement faire l'objet d'un broyage.

Afin de réduire le coût des enzymes, les hydrolyses peuvent être réalisées en mettant en œuvre des bioréacteurs à membrane pour recycler les enzymes. L'ultrafiltration est un procédé qui utilise des membranes semi-perméables pour la séparation de macro-molécules en fonction de leur poids moléculaire et de leur configuration. L'utilisation d'une membrane qui possède un seuil de coupure spécifique afin de retenir les enzymes dans le réacteur permet d'éliminer les produits de la réaction qui peuvent être rétroinhibiteurs. L'ultrafiltration présente aussi un autre avantage: les enzymes étant retenus à l'intérieur du système, la même quantité d'enzymes peut traiter plusieurs volumes de réacteur. L'utilisation d'une membrane tubulaire de section de passage importante en carter externe ou l'utilisation d'une membrane immergée dans le réacteur semblent être les meilleurs choix pour éviter les colmatages prématurés. Les membranes choisies seront de préférence minérale ou en polymère organique.

Le procédé objet de l'invention peut mettre en œuvre tout autre moyen d'immobilisation ou de rétention des enzymes connu par l'homme de l'art (Biotechnologie, 4<sup>ème</sup> édition, Lavoisier Tec&Doc, Partie III). On peut citer à titre d'exemple l'immobilisation par adsorption sur support minéral ou organique, ou par inclusion dans des gels organiques.



Des réacteurs à membrane biocatalytique, tels que ceux développés pour l'industrie agro-alimentaire ou l'industrie pharmaceutique, pourront aussi être adaptés au traitement des effluents.

5 Sur les figures 2 à 4 des dessins annexés, on a représenté de façon schématique des modes de réalisation de dispositifs mettant en œuvre la présente invention.

) Dans l'exemple de réalisation illustré par la figure 2, un réacteur enzymatique est mis en place sur une filière de traitement classique, pour collecter les boues issues du clarificateur primaire ainsi que les matières lipidiques issues du dégraissage. Ce réacteur  
10 est uniquement régulé en pH ( $7,3 \pm 0,2$ ). Son volume a été calculé pour un traitement de 72h, avec l'apport de 1% (v/v) de solution enzymatique.

) La solution enzymatique employée est le mélange de base contenant 60% de protéases neutres et alcalines et 40% de lipases résistantes aux protéases.  
15

) A la fin du traitement, 75% de la DCO contenue dans le réacteur a été solubilisée en acides gras volatils, petits peptides, acides aminés et sucres liés aux protéines. Le contenu du réacteur est ensuite utilisé comme source de carbone pour la  
20 dénitrification des liqueurs ammoniacales issues du traitement des boues.

) Dans le mode de réalisation illustré par la figure 3, un réacteur enzymatique est mis en place sur une filière de traitement des boues mixtes (boues primaires + boues biologiques). Ce réacteur est régulé en pH ( $7,3 \pm 0,2$ ) et en température ( $35 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ). Son  
25 volume est calculé sur un temps de séjour réactionnel de six heures, avec un apport initial de 3% en volume de solution enzymatique. Ce réacteur est du type BRM, avec des membranes d'ultrafiltration immergées pour ne retenir que les macromolécules dont les enzymes, et non les particules solubles qui sont issues de l'hydrolyse.

30 Le mélange de la solution enzymatique employée est le mélange de base contenant 80% de protéases neutres et alcalines et 20% de lipases résistantes aux protéases, commercialement disponibles.

On extrait, de façon continue, une solution ne contenant que des acides gras volatils, petits peptides et sucres liés aux protéines. Une partie de la solution obtenue est utilisée pour alimenter une post-dénitrification et l'excédent est utilisé afin d'alimenter un réacteur de méthanisation fournissant l'énergie nécessaire au maintien de la température du réacteur enzymatique.

Cet exemple de réalisation selon la figure 3 peut également s'appliquer au traitement d'un effluent issu de l'industrie laitière. Dans ce mode de réalisation, on met également en œuvre un bioréacteur à membranes, mais la solution enzymatique employée est le mélange de base contenant 10% protéases acides et neutres et 90% de lipases, mélange auquel est ajoutée une activité  $\beta$ -galactosidase. Le choix de la composition est adapté à l'effluent industriel et plus particulièrement à la quantité de matières grasses présentes. A la différence de l'exemple de réalisation précédemment décrit, le bioréacteur a été mis localement en boucle courte au niveau du poste produisant le plus de rejets à traiter. La solution issue de l'hydrolyse enzymatique sert à alimenter un méthaniseur.

Dans le mode de réalisation illustré par la figure 4, le réacteur enzymatique est positionné sur la ligne de recirculation des boues biologiques.

Les enzymes entrant dans la composition de la solution enzymatique sont immobilisés sur un support approprié (par exemple la biolite d'une taille permettant sa rétention dans le réacteur à lit fluidisé à l'aide d'une grille). Le réacteur assimilé à un lit fixe subit un écoulement piston.

Le remplissage du réacteur s'effectue selon les étapes d'hydrolyse souhaitées. Ainsi, les premières couches de supports, selon le sens d'écoulement, sont caractérisées par une activité cellulolytique, les secondes par une activité lipolytique et les troisièmes par une activité protéolytique. Cette répartition des enzymes et l'épaisseur de chaque couche sont définies par l'homme de métier, selon les caractéristiques des boues biologiques à hydrolyser et le degré d'hydrolyse souhaité.

Le diamètre du réacteur est calculé pour garantir un temps de séjour de quelques heures pour une température comprise entre 40 et 50°C. En sortie de réacteur, on mesure une solubilisation de 35% de la DCO totale, avec une réduction significative des  
5 Matières Solides. La solution est recirculée en tête du bassin contenant les boues activées au niveau de la zone anaérobie pour fournir le carbone facilement assimilable aux bactéries dénitrifiantes.

On a donné ci-après, à titre non limitatif, un exemple de mise en œuvre du  
10 procédé selon l'invention.

#### EXEMPLE

1 - L'hydrolyse d'une boue primaire (40g/l de matières sèches) est réalisée avec  
15 une solution commerciale de cellulase (activité 300 U.I., NOVOZYMES producteur) à 10% v/v, à 50°C et pH 6. Après 48 heures d'hydrolyse, on effectue le dosage des matières volatiles éliminées et la quantité de sucres réducteurs produits (Nota : pour mesurer l'effet des seuls enzymes exogènes, un témoin « boue sans addition d'enzyme » a aussi été effectué, la boue pouvant contenir des enzymes endogènes. La valeur  
20 obtenue pour le témoin est ôtée de celle obtenue avec la solution enzymatique).

Dans les conditions ci-dessus, le rendement d'élimination des matières volatiles est de 35%.

25 2 - Sur la même boue primaire (40 g/l de matières sèches) on réalise l'hydrolyse avec une solution commerciale de cellulase (activité 300 U.I., NOVOZYMES producteur) à 3% v/v, pendant 24 heures, à une température de 50°C et à pH 6. La quantité d'enzyme et la durée de la réaction ayant été réduites par rapport à l'essai 1, le rendement d'hydrolyse est, logiquement, limité à 14%. Sur l'effluent de ce traitement à  
30 la cellulase, on ajoute 3% v/v d'une solution de protéase commerciale (activité 10 000 U.I., NOVOZYMES producteur) et on maintient pendant 24 heures à une température de 50°C et à pH 6. On constate alors une nouvelle élimination de matières volatiles, de

11%, résultant de l'hydrolyse partielle de la fraction protéique de la boue primaire. Le traitement élimine donc, dans ces conditions, un total de 25% des matières volatiles initialement présentes.

5           3 – Sur l'effluent du traitement par la cellulase, décrit à l'essai 2, on ajoute 3% v/v d'une solution de protéase + lipase, commerciale (50% de chaque enzyme, (activité 10 000 U.I., lipase résistante à la protéase, NOVOZYMES producteur), et on maintient pendant 24 heures à une température de 50°C et à pH 6. On constate alors une nouvelle élimination de matières volatiles, avec un rendement mesuré de 20%, ce qui conduit à  
10           un rendement global de 34%, tout à fait comparable à celui du premier essai, mais en mettant en jeu une quantité d'enzymes bien inférieure.

          4 – L'effluent du traitement par la cellulase, décrit à l'essai 2, est transféré dans un bioréacteur à membranes (BRM), on y ajoute 3% v/v d'une solution de protéase +  
15           lipase, commerciale (50% de chaque enzyme, activité 10 000 U.I., lipase résistante à la protéase, NOVOZYMES producteur), et on maintient pendant 24 heures à une température de 50°C et à pH 6. Conséquence de la diffusion des produits de la réaction au travers de la membrane du BRM, les effets de rétro-inhibition sont minimisés et le rendement d'hydrolyse dans cette étape, s'élève à 42%, soit un rendement total des deux  
20           étapes, cellulase + protéase-lipase, de 56%.

Il demeure bien entendu que la présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation décrits et représentés ci-dessus, mais qu'elle en englobe toutes les variantes.

## REVENDICATIONS

1 - Procédé de traitement des boues, graisses et autres déchets issus du  
5 traitement des eaux usées domestiques et industrielles, caractérisé en ce que les boues,  
graisses et autres déchets sont soumis à un traitement enzymatique, en l'absence  
d'aération, se substituant aux étapes d'hydrolyse et d'acidification préalables à la  
méthanisation pour la digestion des boues, ce traitement, assurant une hydrolyse des  
10 boues, étant effectué par des combinaisons pluri-enzymatiques choisies selon la  
composition des boues à traiter, le pH et la température de réaction correspondant aux  
valeurs optimales d'utilisation des enzymes choisis.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température des  
boues soumises au traitement enzymatique est de l'ordre de 15 à 55°C, de préférence de  
15 l'ordre de 25 à 40°C, et leur pH est compris entre 5,5 et 8,5.

3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la combinaison pluri-  
enzymatique comprend des enzymes d'origine végétale ou microbienne, issus de  
bactéries, levures, champignons.

20

4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la combinaison pluri-  
enzymatique comprend des enzymes choisis notamment parmi ceux présentant des  
activités protéase et/ou lipase.

25 5 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la combinaison pluri-  
enzymatique contient des enzymes cellulolytiques.

6 - Procédé selon l'une des revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que la  
combinaison pluri-enzymatique contient des enzymes à activité phytase, ligninase,  
30 xylanases, peroxydase, gluco-amylase et  $\beta$ -glucanase.

7- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le pourcentage en enzymes de la combinaison pluri-enzymatique est de l'ordre de 0,01 à 10% en volume.

5            8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'hydrolyse des boues est réalisée à l'aide de bioréacteurs de membranes permettant de recycler les enzymes.

10           9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le remplissage du réacteur enzymatique est effectué selon les étapes d'hydrolyse souhaitées, les couches successives d'enzymes, immobilisés sur un support approprié, étant réparties dans le réacteur selon leur activité.

1/2

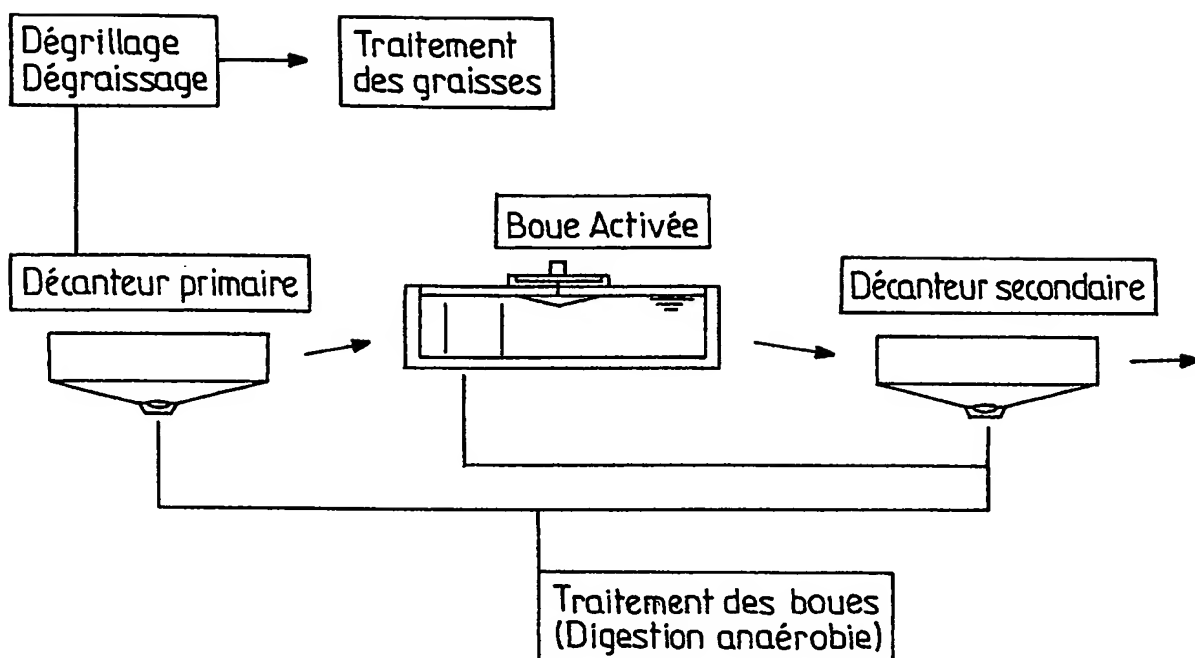


FIG.1

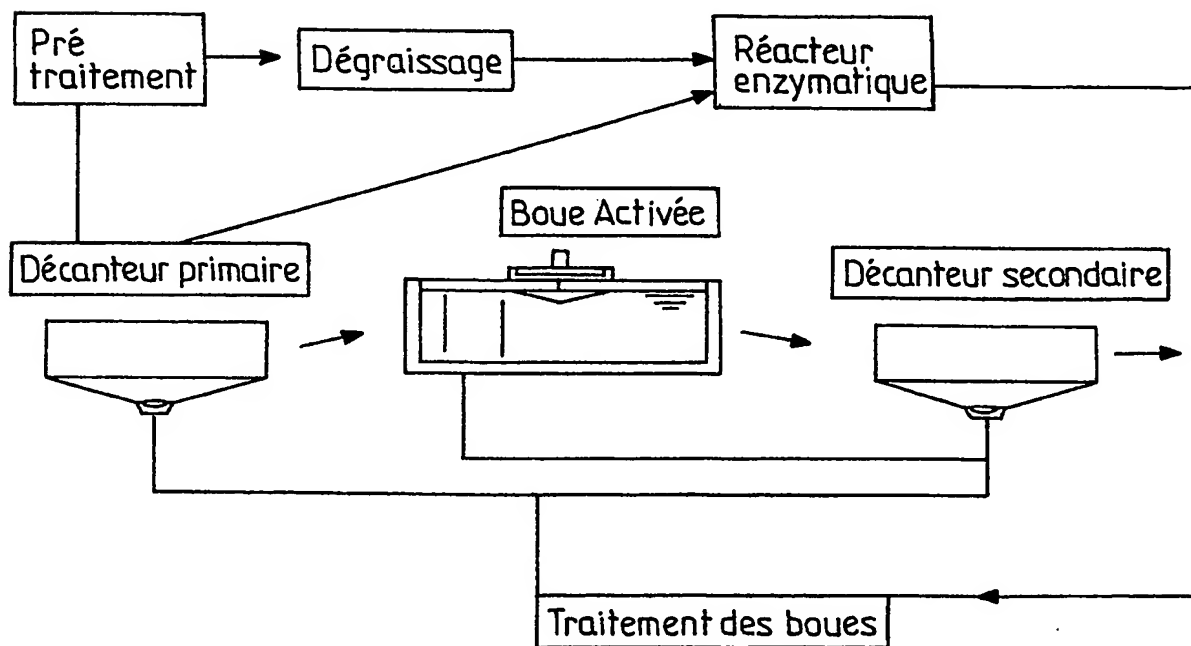
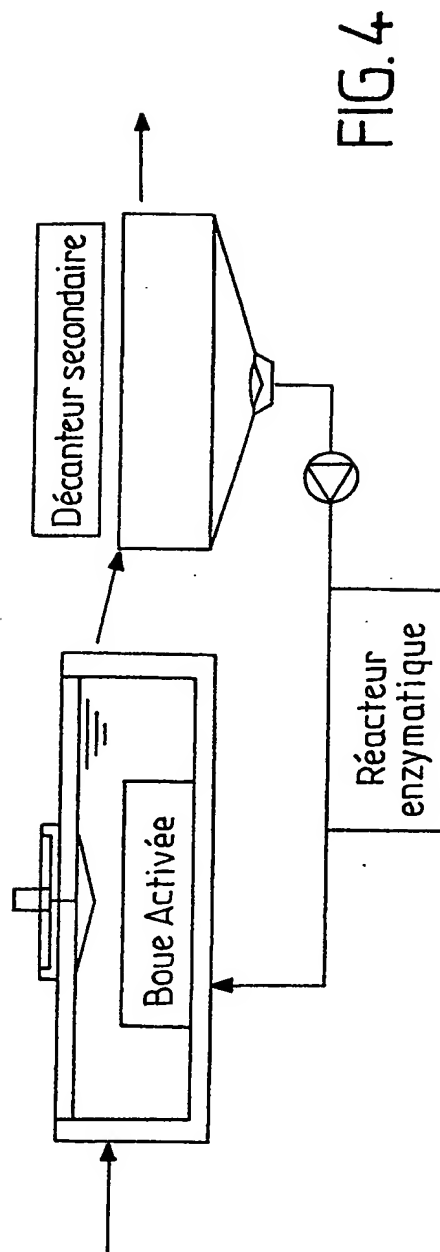
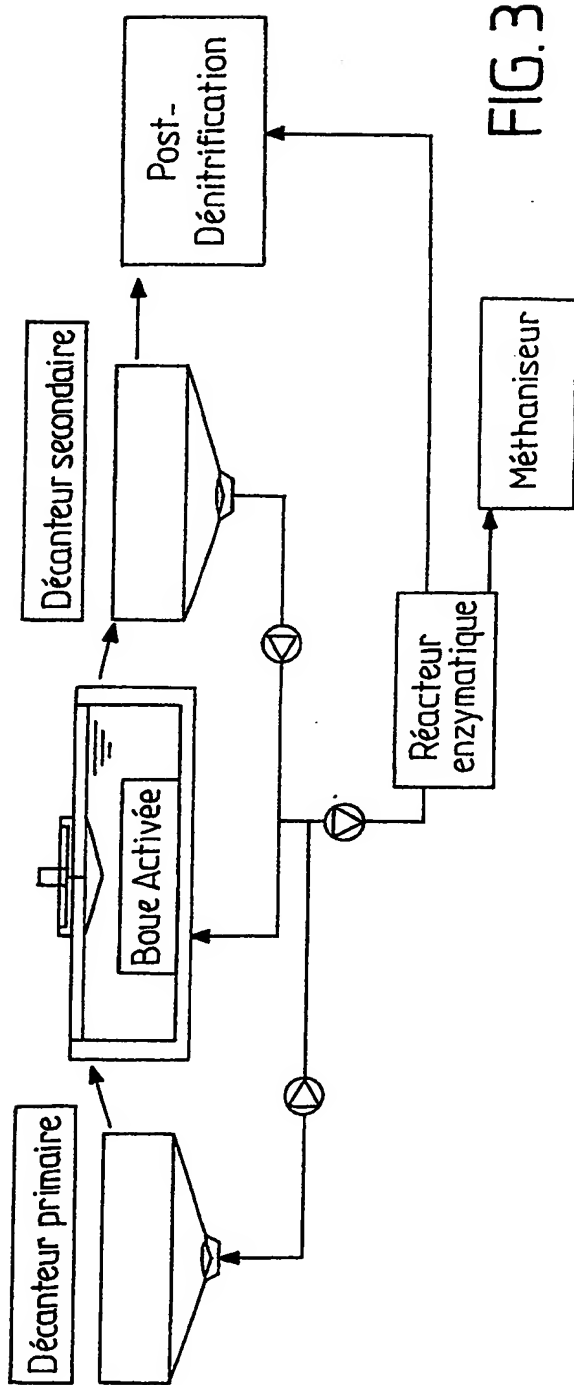


FIG.2





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.  
 PCT/JP 02/04441

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C02F11/04 C02F3/34 C02F3/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 88 04282 A (WASTE ENERGY CORP) 16 June 1988 (1988-06-16)	1-5
Y	page 8, line 34 -page 9, line 7 page 18, line 22 -page 19, line 17	8
X	DE 41 41 832 C (S. R. DAUBER) 19 May 1993 (1993-05-19) column 3, line 44 - line 57; claim 1 column 4, line 30 - line 35	1,2,4,5
Y	EP 0 761 608 A (WATER RES COMMISSION) 12 March 1997 (1997-03-12) column 4, line 58 -column 5, line 14	8
Y	WO 99 29633 A (STORK MPS BV ;LUPPENS JAN EMANUEL GERARDUS (NL)) 17 June 1999 (1999-06-17) abstract; claims 1,2	8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 June 2003

Date of mailing of the international search report

12/06/2003

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gonzalez Arias, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Classification No

PCT/TK 04441

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 8804282	A	16-06-1988	WO 8804282 A1	16-06-1988
DE 4141832	C	19-05-1993	DE 4141832 C1	19-05-1993
EP 0761608	A	12-03-1997	AT 199701 T	15-03-2001
			DE 69612048 D1	19-04-2001
			DE 69612048 T2	11-10-2001
			DK 761608 T3	16-07-2001
			EP 0761608 A2	12-03-1997
			GR 3036003 T3	28-09-2001
			US 5945002 A	31-08-1999
			ZA 9609976 A	17-06-1997
WO 9929633	A	17-06-1999	NL 1007703 C2	08-06-1999
			EP 1036039 A1	20-09-2000
			WO 9929633 A1	17-06-1999

# RAPPORT RECHERCHE INTERNATIONALE

Donnée internationale No  
P. 02/04441

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C02F11/04 C02F3/34 C02F3/28

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C02F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 88 04282 A (WASTE ENERGY CORP) 16 juin 1988 (1988-06-16)	1-5
Y	page 8, ligne 34 -page 9, ligne 7 page 18, ligne 22 -page 19, ligne 17	8
X	DE 41 41 832 C (S. R. DAUBER) 19 mai 1993 (1993-05-19) colonne 3, ligne 44 - ligne 57; revendication 1 colonne 4, ligne 30 - ligne 35	1,2,4,5
Y	EP 0 761 608 A (WATER RES COMMISSION) 12 mars 1997 (1997-03-12) colonne 4, ligne 58 -colonne 5, ligne 14 -/--	8

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 juin 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/06/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Gonzalez Arias, M

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/H 04441

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>WO 99 29633 A (STORK MPS BV ; LUPPENS JAN EMANUEL GERARDUS (NL)) 17 juin 1999 (1999-06-17) abrégé; revendications 1,2</p>	8

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs au [REDACTED] des familles de brevets

De [REDACTED] nationale No  
F [REDACTED] 02/04441

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 8804282	A	16-06-1988	WO 8804282 A1	16-06-1988
DE 4141832	C	19-05-1993	DE 4141832 C1	19-05-1993
EP 0761608	A	12-03-1997	AT 199701 T	15-03-2001
			DE 69612048 D1	19-04-2001
			DE 69612048 T2	11-10-2001
			DK 761608 T3	16-07-2001
			EP 0761608 A2	12-03-1997
			GR 3036003 T3	28-09-2001
			US 5945002 A	31-08-1999
			ZA 9609976 A	17-06-1997
WO 9929633	A	17-06-1999	NL 1007703 C2	08-06-1999
			EP 1036039 A1	20-09-2000
			WO 9929633 A1	17-06-1999